

## ⑫ 公開特許公報(A)

平3-111526

⑤Int. Cl.<sup>9</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬公開 平成3年(1991)5月13日

C 22 C 1/09

E

7727-4K

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑭発明の名称 繊維強化金属基複合材料の製造方法

⑮特 願 平1-247954

⑯出 願 平1(1989)9月26日

⑰発 明 者 大 空 靖 昌 山口県宇部市大字小串1978番地の5 宇部興産株式会社宇部研究所内

⑱発 明 者 中 川 成 人 山口県宇部市大字小串1978番地の5 宇部興産株式会社宇部研究所内

⑲発 明 者 大 谷 正 山口県宇部市大字小串1978番地の5 宇部興産株式会社宇部研究所内

⑳発 明 者 徳 勢 允 宏 山口県宇部市大字小串1978番地の5 宇部興産株式会社宇部研究所内

㉑出 願 人 宇部興産株式会社 山口県宇部市西本町1丁目12番32号

## 明細書

## 1. 発明の名称

繊維強化金属基複合材料の製造方法

## 2. 特許請求の範囲

連続無機繊維束を開繊し、次いで一方向に引き揃えた繊維にマトリックス金属を溶射してプリプレグシートを製造する第1工程、

上記プリプレグシートを所要枚数積層して、型枠中にセットし、この型枠を金属箔製袋中に減圧下に封入した後、該金属箔製袋中のプリプレグシートを液相拡散接合する第2工程

よりなることを特徴とする繊維強化金属基複合材料の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、耐熱性に優れ、軽量で強度が大きく、宇宙・航空機材料及び自動車材料としての用途に適した繊維強化金属基複合材料(以下FRMということがある。)の製造方法に関する。

(従来の技術及びその問題点)

FRMの製造方法の一つとして、無機繊維束を引揃え、プラズマスプレーによってマトリックス金属を溶射してプリプレグシートを作り、その後、それを所要枚数積層し液相拡散接合することによる製造方法が知られている。

しかし、この方法では、マトリックス金属が活性である場合、大気中で上記接合を実施すると、プリプレグシートの表面が酸化され、酸化物が生成するため良好な接合ができない。そのため、活性な金属をマトリックスとするプリプレグシートの接合においては、加熱、加圧を減圧雰囲気、あるいは不活性ガス雰囲気中で行わなくてはならず、真空チャンバーを備えたプレス装置が必要であり、経済的、効率的にFRMを製造することができない。

一方、上記問題点を解決する簡便な方法として、川村広人らは、三菱重工技報、Vol.13, No.3, p.1 ~ p.10において、厚さ500μmのステンレス鋼薄板製の容器にプリプレグシートの積層体を挿入し、真空排気状態(1~5×10<sup>-2</sup>mmHg)で液

相拡散接合によりFRMを製造する方法を記載している。

しかし、この方法では、容器が上記のステンレス鋼薄板製であるため、真空排気の際に、容器形状は変化せず、容器の形状またはプリプレグシートの積層体の挿入状態によっては、減圧下のプリプレグシートを封入した容器中には、プリプレグシートの積層体では置換できない未充填の空間が残り、上記封入容器に液相拡散接合法を適用した場合、未充填空間部に熔融金属が流出するため繊維体積率( $V_f$ )の制御が困難であると共に、FRMの形状を一定にしにくいという問題点がある。(問題点を解決するための手段)

本発明は上記問題点を解消したFRMの製造法を提供する。

本発明によれば、

連続無機繊維束を開繊し、次いで一方向に引き揃えた繊維にマトリックス金属を溶射してプリプレグシートを製造する第1工程、

上記プリプレグシートを所要枚数積層して、型

多環状芳香族化合物から導かれるラジアル構造、オニオン構造、ランダム構造、コアラジアル構造、スキンオニオン構造及びモザイク構造からなる群から選ばれる少なくとも一種の結晶配列状態を示す炭素質、

ii) 該重合体を構成する有機溶媒不溶分を含む光学的等方性の多環状芳香族化合物から導かれる、無配向状態の結晶質炭素及び／又は非晶質炭素、及び

iii) Si、C及びOから実質的になる非晶質相及び／又は粒径が500Å以下の実質的に $\beta$ -SiCからなる結晶質超微粒子と非晶質の $SiO_x$  ( $0 < x \leq 2$ ) からなる集合体であり、構成元素の割合が、Si: 30~70重量%、C: 20~60重量%及びO: 0.5~10重量%であるSi-C-O物質

であることを特徴とする高強度・高弾性率無機繊維である。

上記繊維は、

枠中にセットし、この型枠を金属箔製袋中に減圧下に封入後、該金属箔製袋中のプリプレグシートを液相拡散接合する第2工程

よりなる繊維強化金属基複合材料の製造方法が提供される。

連続無機繊維束を構成する繊維としては、例えば炭化ケイ素繊維、窒化ケイ素繊維、窒化硼素繊維、窒化アルミニウム繊維、シリカ繊維、ボロン繊維、アルミナ繊維、炭素繊維、ポリメタロカルボシランを焼成して得られるSi-Ti又はZr-C-O系の無機繊維(宇部興産特製、チラノ繊維:登録商標)、これらの繊維は単独又は組み合わせで用いることができる。

さらに、本発明における連続無機繊維束として、本願出願人の平成1年8月11日付け出願(2)及び平成1年9月1日付け出願(11)に添付された明細書の特許請求の範囲に記載の無機繊維も好適に使用することができる。

上記出願(2)の明細書に記載された無機繊維は、

i) 該重合体を構成するメソフェーズ状態にある

i) 結合単位( $Si-CH_3$ )、または結合単位( $Si-CH_3$ )と結合単位( $Si-Si$ )から主としてなり、珪素原子の側鎖に水素原子、低級アルキル基、フェニル基及びシリル基からなる群から選ばれる側鎖基を有し、結合単位( $Si-CH_3$ )の全数対結合単位( $Si-Si$ )の全数の比が1:0~20の範囲にある有機珪素重合体の珪素原子の少なくとも一部が、石油系又は石炭系のピッチあるいはその熱処理物の芳香族環と珪素-炭素連結基を介して結合したランダム共重合体100重量部、及び

ii) 石油系又は石炭系ピッチを熱処理して得られるメソフェーズ状態又はメソフェーズと光学的等方相との両相からなる多環状芳香族化合物5~50000重量部を、

200~500℃の範囲の温度で加熱反応及び／又は加熱溶融して、珪素含有多環状芳香族重合体を得る第1工程、

上記珪素含有多環状芳香族重合体の紡糸原液を調製して紡糸する第2工程、

該紡糸原糸を張力下あるいは無張力下で不融化する第3工程、及び

不融化した前記紡糸繊維を真空中あるいは不活性ガス雰囲気中で800～3000℃の範囲の温度で焼成する第4工程

からなることを特徴とする繊維の製造方法により得られる。

また、前記出願(1)に添付された明細書に記載の無機繊維は、

- a) 該重合体を構成するメソフェーズ状態にある多環状芳香族化合物から導かれるラジアル構造、オニオン構造、ランダム構造、コアラジアル構造、スキンオニオン構造及びモザイク構造からなる群から選ばれる少なくとも一種の結晶配列状態を示す炭素質、
- b) 該重合体を構成する有機溶媒不溶分を含む光学的等方性の多環状芳香族化合物から導かれる、無配向状態の結晶質炭素及び／又は非晶質炭素、及び
- c) ①Si、M、C及びOから実質的になる非晶

に、M(Mはチタン、ジルコニウム及びハフニウムからなる群から選ばれる少なくとも一種の元素である。)が、直接又は酸素原子を介して、珪素原子の少なくとも一部と結合している遷移金属含有有機珪素重合体の珪素原子の少なくとも一部が、石油系又は石炭系のピッチあるいはその熱処理物であって、有機溶媒不溶分を含むピッチより得られた多環状芳香族化合物の芳香族環の炭素と結合したランダム共重合体及び、

- 2) 石油系又は石炭系のピッチから得られる、メソフェーズ又はメソフェーズと光学的等方相との両相からなる多環状芳香族化合物とを、200～500℃の範囲の温度で加熱反応及び／又は加熱熔融して、上記M及び珪素を含有する多環状芳香族重合体を得る第1工程、

上記金属含有多環状芳香族重合体の紡糸原液を調製して紡糸する第2工程、

該紡糸原糸を張力下あるいは無張力下で不融化する第3工程、及び

質物質、及び／又は

②実質的に $\beta$ -SiC、MC、 $\beta$ -SiCとMCの固溶体及び $MC_{1-x}$ からなる粒径が500Å以下の結晶超微粒子と、非晶質のSiO<sub>2</sub>及びMO<sub>2</sub>との集合体であり構成元素の割合がSi; 5～70重量%、M; 0.5～45重量%、C; 20～40重量%及びO; 0.01～30重量%である、Si-M-C-O物質(上記式中、MはTi、Zr及びHfから選択される少なくとも一種の元素であり、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y \leq 2$ 、 $0 < z \leq 2$ である。)

であることを特徴とする高強度・高弾性率無機繊維である。

上記繊維は、

- 1) 結合単位(Si-CH<sub>3</sub>)、又は結合単位(Si-CH<sub>3</sub>)と結合単位(Si-Si)から主としてなり、珪素原子の側鎖に水素原子、低級アルキル基、フェニル基あるいはシリル基を有し、上記結合単位からなる主骨格の珪素原子

不融化した前記紡糸繊維を真空中あるいは不活性ガス雰囲気中で800～3000℃の範囲の温度で焼成する第4工程

からなることを特徴とする繊維の製造方法により得られる。

なお、前述した本願出願人の平成1年8月11日付け出願(2)及び平成1年9月1日付け出願(1)に添付された明細書の記載は、本明細書の一部として援用される。

本発明で使用される連続無機繊維束は開繊操作により薄く展開された後に張力をかけながら一方方向に引揃えられる。

マトリックス金属としては、通常、Al、Ti、Cu、Ni、これらの合金及びFe基耐熱合金などが用いられる。

溶射方法としては、通常、ガス溶射法、アーク溶射法、プラズマ溶射法などが用いられる。

一方向に引揃えられた繊維に、溶射操作により、瞬間的に溶融されたマトリックス金属を吹きつける。これよりシート状の中間素材であるプリプレ

グシートが得られる。プリブレグシートは成形可能な程度の厚さを有したものであればよく、通常、 $100 \sim 200 \mu\text{m}$ 程度の厚さを有している。

上記プリブレグシートを所要枚数積層して得られるプリブレグシート積層体をセットする型枠は、通常、マトリックス金属より高融点を有し、塑性変形し易い金属あるいは合金の型枠を使用することが、得られるFRMの繊維体積率を一定とし、またFRMの形状を一定とするために好ましい。一例を挙げれば、Alがマトリックス金属の場合、Cuでできた型枠が好適に使用される。

上記型枠の形状の一例としては、第1図に示した型枠1が好適に用いられる。

型枠の内側の形状とセットされるプリブレグシートの形状は同一であることが好ましく、型枠1の内側の寸法（縦、横の長さ）は、セットされるプリブレグシートの寸法（縦、横の長さ）より大きく、セットされるプリブレグシートの寸法（縦、横の長さ）の1.01倍以下であることが好ましい。セットされるプリブレグシートの寸法（縦、横の

長さ）に対し型枠1の内側の寸法（縦、横の長さ）が過度に大きいと型枠1にプリブレグシート積層体2をセットしても、型枠1と積層体間に空隙が残り、液相拡散接合する際その空隙部に溶融マトリックス金属が流出するためFRMの繊維体積率を一定にすることができない。

また、型枠1の上下面は、通常の金属鑄造法で得られる程度の平面性が確保されていれば充分である。該型枠1の下面が過度に凸凹であると、液相拡散接合する際、金属箔と型枠の下面との間に空隙が残り、この空隙部から溶融マトリックス金属が型枠外に流出するためFRMの繊維体積率を一定にすることができない。

第1図に、型枠1にプリブレグシートの積層体2をセットした状態の好適な一例を示す。

プリブレグシートの積層体をセットした型枠を封入する金属箔製袋の素材金属は、マトリックス金属より高い融点を有することが好ましい。上記金属箔製袋の素材金属の融点がマトリックス金属の融点以下では、液相拡散接合の際、融解等のた

め上記金属箔製袋が破損し、減圧状態を保持できず好ましくない。一例を挙げれば、Alがマトリックス金属の場合、ステンレス鋼が前記金属箔製袋の素材金属として好適に使用される。

金属箔製袋は、その厚さが $10 \sim 100 \mu\text{m}$ であるのが好ましい。上記より薄いと、プリブレグシートの積層体をセットした型枠を封入する際、袋が破壊したり、また、熱を加え封じる場合、その熱により袋全体が溶解したりして好ましくない。

上記より厚いと製造・加工がしにくくなり、かつ金属箔製袋を真空排気する際、袋そのものの変形がおこりにくく、型枠上下面と袋の間に隙間が生じ、液相拡散接合の際、その隙間より溶融金属が型枠外の空隙部に流失し、本発明の目的を達成することができない。

金属箔製袋の大きさは、プリブレグシート積層体をセットした型枠が入る大きさであればよいが、型枠の大きさと同程度であることが好ましい。型枠の大きさに比べ、大き過ぎてもそれによる効果はなく経済的でない。

プリブレグシート積層体がセットされた型枠を金属箔製袋に封入する好適な方法としては、型枠挿入端部及び真空排気用端部を備えた金属箔製袋に前記挿入端部より型枠を挿入後、その挿入端部を封じ、次いで真空排気用端部より真空排気を行い、減圧下に排気用端部も封じる方法を挙げることができる。

金属箔製袋の上記端部を封じる手段として、レーザー溶接法、電子ビーム溶接法及びティグ溶接法を用いることが、良好な溶接部を得るために好ましい。レーザー溶接法は取扱が簡便であり、特に好ましい。

本発明によれば、型枠の上下面を金属箔で密閉した状態とすることができるため、液相拡散接合する際、型枠から溶融金属が漏れることがなく、従ってFRMの繊維体積率や形状を一定に保持することができる。

上記の減圧状態で封じられた金属箔製袋は、通常のホットプレス装置により、液相拡散接合処理を施す。

液相拡散接合条件はFRMのマトリックス金属によって異なるが、例えば、マトリックス金属がAlの場合、加熱温度が660～700℃、圧力が10～500 kg/cm<sup>2</sup>、ホットプレス時間が30～300秒の範囲であるのが好ましい。

(発明の効果)

本発明によれば以下のような優れた効果が奏される。

- (1) プリブレグシート積層体がセットされた型枠を収納する金属箔製袋は、金属薄板製容器に比べ、薄いため、製造・加工し易い。
- (2) プリブレグシートの積層体を型枠内にセットし、その型枠を上記袋中に真空封入しているため繊維体積率( $V_f$ )、形状が一定のFRMを製造することができる。

(実施例)

以下に実施例を示す。

#### 実施例 1

直径10  $\mu$ mのSi-Ti-C-O繊維(宇部興産製チラノ繊維：登録商標)400本よりな

る繊維束を均一に開繊し張力をかけながら一方向に引揃えた。このようにして引揃えた繊維にプラズマ溶射により熔融したアルミニウムをプラズマスプレー、プリブレグシートを作成した。その際、プラズマスプレー装置のノズルは繊維面より140 mm離れていた。

このようにして作成したプリブレグシートの厚さは130～150  $\mu$ mであった。このプリブレグシートより、繊維方向に90 mm、繊維と垂直方向に60 mmのシートを切り出し、そのシートを50枚積層して一方向積層体とし、これを型枠内にセットした。この積層体を型枠と共にステンレス箔(厚さ：60  $\mu$ m)製袋に挿入し、挿入端部をレーザービームにて溶接した。その後、他端部より、内部が $1 \times 10^{-2}$  mmHgになるまで真空吸引を行った後、この部分をレーザービームにて溶接した。

上記減圧状態で両端を封じた金属箔製袋は、ホットプレス装置内に入れ、660℃に加熱後、油圧プレスにて金型を100 kg/cm<sup>2</sup>の圧力で1分間

プレスしてFRMを得た。得られたFRMは繊維分布が均一であり、Alのみの部分は存在せず、繊維体積率を一定に保つことができた。

また、型枠に沿った一定の形状を保持していた。

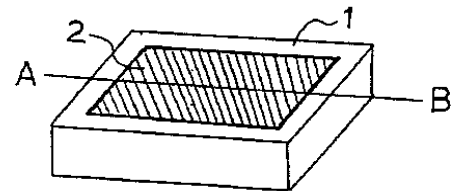
#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は、プリブレグシートの積層体がセットされた型枠を示す斜視図である。

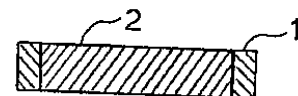
1……型枠      2……プリブレグシートの積層体

特許出願人 宇部興産株式会社

第 1 図



第 2 図



手続補正書(方式)

「第2図は、第1図型枠のA B方向の縦断面図である。」

平成 2 年 / 月 / 2 日

以上

特許庁長官殿

1. 事件の表示

特願平1-247954号

2. 発明の名称

繊維強化金属基複合材料の製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

山口県宇部市西本町1丁目12番32号

(020) 宇部興産株式会社

代表者 清水 保 夫



4. 補正命令の日付(発送日)

平成1年12月26日

5. 補正の対象

明細書の図面の簡単な説明の欄

6. 補正の内容

明細書の第17ページ第7行

「……型枠を示す斜視図である。」

の次に以下の文章を挿入致します。



**PAT-NO:** JP403111526A  
**DOCUMENT-IDENTIFIER:** JP 03111526 A  
**TITLE:** MANUFACTURE OF FIBER  
REINFORCED METAL MATRIX  
COMPOSITE  
**PUBN-DATE:** May 13, 1991

**INVENTOR-INFORMATION:**

NAME	COUNTRY
OZORA, YASUMASA	
NAKAGAWA, SHIGETO	
OTANI, TADASHI	
TOKUSE, MASAHIRO	

**ASSIGNEE-INFORMATION:**

NAME	COUNTRY
UBE IND LTD	N/A

**APPL-NO:** JP01247954  
**APPL-DATE:** September 26, 1989

**INT-CL (IPC):** C22C001/09

**ABSTRACT:**

**PURPOSE:** To economically and efficiently manufacture the fiber reinforced metal matrix composite having a certain shape by setting laminated prepreg sheets constituted of inorganic

fibers and metals into a form, sealing it into a bag made of metallic foil under the reduced pressure and executing liquid phase diffusion joining.

CONSTITUTION: A bundle of continuous inorganic fibers is opened, is thinly expanded and is then pulled in order in one direction while tension is applied. The above fibrous bundle is formed from inorganic fibers having high strength and high elastic modulus such as SiC, BN or the like. The above fibers are thermal-sprayed with matrix metals to form a prepreg sheet. As the above metals, Al, Ti, Cu, Ni, their alloys, Fe base heat-resistant alloys or the like are used, and the thickness of the prepreg sheet is regulated to about 100 to 200  $\mu\text{m}$ . Next, required pieces of prepreg sheets are laminated and are set into a form. The form is sealed into a bag made of metallic foil under the reduced pressure. Next, the bag made of metallic foil is set into a hot pressing apparatus, and the prepreg sheets therein are subjected to liquid phase diffusion joining. In this way, the fiber reinforced metal matrix composite having a certain volume rate of fibers and shape can efficiently be obtd.

COPYRIGHT: (C)1991,JPO&Japio